Jahrgang III
1925

Heft 3/4
Seite 33—64

MIKROCHEMIE

Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Redaktion:
Priv.-Doz. Dr. Rob. Strebinger.

Eigentümer und Herausgeber:
Ing. J. Hellmann.

Redaktion und Administration: Wien, XIX./2 Eroicagasse 19.
Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGÈS (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Tetschen-Liebwerd), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dr. F. Feigl (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Wien), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Prof. G. KLEIN (Wien), Prof. Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Dozent L. KOFLER (Wien), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Professor H. LIEB (Graz), Professor R. MARESCH (Wien), Dozent A. MAYRHOFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Wien), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Dozent V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Professor E. PHILIPPI (Graz), Professor P. E. PICK (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDI (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen:

	Seite
Prof. Georges Denigès: La cristallisation provoquée, en microchimie	33
R. Strebinger und I. Pollak: Die quantitative Mikro-Bestimmung der Chloride, Bromide, Jodide nebeneinander	38
F. Emich: Ueber die Fortschritte der Mikrochemie. II. Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1911 und 1912	60
Hygiene-Ausstellung, Wien, Mai—Juni 1925	64

Mit 1 Illustration.

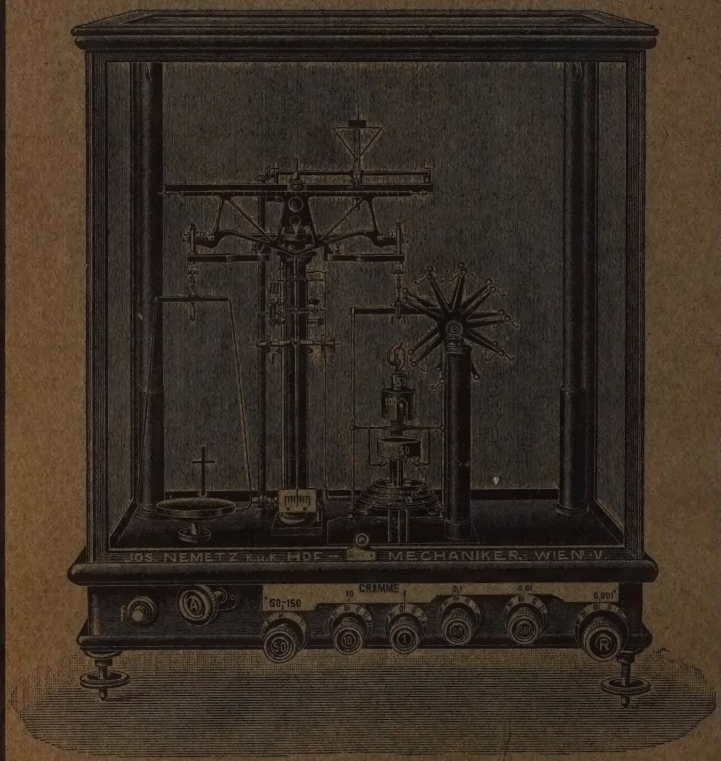
Die Zeitschrift erscheint 1—2mal im Vierteljahre, im Umfange von 12 Heften.
Abonnementspreis für Jahrgang 1925, vollständig: Für Oesterreich 10 Schilling; für Deutschland Gm. 8.—; für das übrige Ausland Sfr. 12.— — 2 Dollar — oder Landeswährung. Einzelpreis des Heftes 1 Schilling, Gm. 1.—, Sfr. 1.20 — 20 Cents.

Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21

Institut für wissenschaftliche Präzisionsmechanik

Gegründet 1874. **JOS. NEMETZ** Gegründet 1874.

Wien, V./1 Sonnenhofgasse Nr. 4. Tel. 79-1-42.



Mikrochemische Wagen

Präzisionswagen mit automatischer Bruchgramm- u. ganzer Grammauflegung **Patent Nemetz,** Reiterverschiebung und Auflegung **Patent Nemetz.** — Alle Spezialwagen.

Konstruktionsbureau für wissenschaftliche Apparate mit Laboratorium zur Ueberprüfung derselben.

Alle Apparate und Reagenzien für mikrochemische Untersuchungen.

Reagenzien für die Tüpfel- u. Farbreaktionen nach F. Feigl. Indikatoren zur Bestimmung der Wasserstoff-Jonen.

Preisliste 1924 kostenlos.

Originalabhandlungen.

La cristallisation provoquée, en microchimie.

Application à la diagnose de certains sucres et polyalcools

par le Professeur Georges Denigés
(de la Faculté de Médecine de Bordeaux).

Un grand nombre de substances, la plupart organiques, se présentent sous forme vitreuse ou globulaire lorsque, dissoutes dans un véhicule approprié, elles sont abandonnées à elles mêmes, soit à chaud, soit même à la température ordinaire, jusqu' à évaporation de leur dissolvant.

Dans ces conditions, elles ne se prêtent, évidemment, à aucune diagnose immédiate par microchimie mais, le plus habituellement — à la condition qu'une de leurs formes corresponde à l'état cristallin — on peut en faire dériver des micro-cristaux et, dès lors, en reconnaitre aisément la nature, au microscope.

Parfois, la forme vitreuse passe spontanément à la forme cristallisée sous la seule influence du temps et ce fait peut s'observer, particulièrement, sur des enduits amorphes obtenus sur lame de verre.

Des vibrations mécaniques telles que celles qui résultent de frictions de la lame, de verre support, avec des pointes d'agitateurs effilés, peuvent accélérer considérablement cette transformation et la rendre assez rapide pour permettre une étude microcristalline immédiate d'une substance donnée.

Dans d'autres circonstances, la dite transformation ne peut s'obtenir qu'au contact de cristaux préformés du même produit, c'est à dire par une sorte d'ensemencement préalable par des principes apportant, avec eux, le régime vibratoire, et coordonné qui convient à la forme cristalline dont on cherche à déterminer la production.

Ce dernier procédé n'a guère été employé, jusqu'ici, que pour déterminer des cristallisations massives. C'est ainsi que Bourquelot,[1] dans un article „Sur un artifice facilitant la recherche du tréhalose dans les champignons",

[1] Societé mycologique de France, t. VII, 1891, p. 208.

ayant remarqué combien les sucs végétaux renfermant de ce sucre, même lorsqu'ils sont convenablement purifiés et concentrés, mettent de temps — souvent plusieurs mois — avant de cristalliser, a proposé d'abréger cette durée en opérant ainsi: „Le résidu sirupeux devant cristalliser étant obtenu, on prend une lame de verre sur le milieu de laquelle on frotte légèrement, avec un cristal de tréhalose; après quoi, on dépose une goutte de sirop sur la place frottée. On recouvre avec une lamelle et on met la préparation sous une cloche."

„Lorsque le champignon traité renferme du tréhalose, la cristallisation commence presque aussitôt, se faisant exclusivement sur les endroits frottés. Au bout de dix minutes, quelquefois un peu plus, suivant la concentration, les lignes de frottement, antérieurement à peine visibles, apparaissent à l'oeil nu couvertes de cristaux fins que l'on reconnait être des octaèdres si on les examine au microscope. — Plus tard, la cristallisation s'étend dans l'ensemble de la préparation, mais les endroits frottés se montrent toujours plus chargés en cristaux. Au bout de 24 heures, on peut gratter les cristaux ainsi formés et les introduire dans la totalité du sirop; on provoque, immédiatement, la cristallisation du tréhalose dans la masse."

C'est l'extension de ce procédé que nous proposons, pour l'analyse micro-cristalline, mais en le complètant très avantageusement comme il va être indiqué en le rendant, ainsi, d'un usage certain et très général.

Lorsqu'on l'applique, en effet, à de très petites masse de substance, la cristallisation qu'on obtient, par la friction ou le simple contact de cristaux appropriés, est tellement confuse qu'on n'en peut déduire, le plus souvent, aucune donnée réellement positive et caractéristique. Mais si, sur le résidu cristallin, on apporte une gouttelette d'un solvant convenablement choisi pour ne dissoudre qu'une partie de la masse restée vitreuse tout en laissant subsister quelques éléments cristallins moins immédiatement solubles, on voit apparaitre, dès que l'évaporation de ce solvant est complète, des cristaux des plus nets et dont les constantes optiques deviennent aisément appréciables et, parfois même, mesurables.

Pour les sucres et les alcools polyvalents, les solvants qui nous ont donné les meilleurs résultats sont: l'acétone ordinaire (propanone) et l'acide acétique cristallisable, mais surtout le mélange à volumes ĕgaux de ces deux liquides.

Dans l'application de la méthode, il est bon d'avoir, à sa disposition, des résidus cristallins, pour ensemencements, faits avec des produits cristallisés purs et qu'on préparera ainsi:

Sur le milieu d'une plaque de verre pour microscope, on mettra 1 milligramme, environ, du produit cristallisé pur — autant que possible réduit en poudre et réuni en un petit tas — qui doit servir pour l'ensemencement.

On déposera, sur ce tas minuscule, une gouttelette d'eau distillée dont le diamètre, après étalement, sera très voisin de 1 centimètre. La lame support sera chauffée, avec précaution, au dessus d'une petite flamme de lampe à essence au niveau même ou au pourtour de la préparation afin d'en faire évaporer lentement le solvant.

Quand l'évaporation sera presque terminée, on la laissera s'achever toute seule par la propre chaleur acquise par la lame, et cela de façon à ce qu'il reste, sur elle, un résidu vitreux ayant l'apparence d'un vernis pas trop sec et facile à rayer par un corps dur. Ce point affeint, on portera la pointe trés effilée d'un agitateur de verre dans de la poussière cristalline du même produit, puis sur le résidu vernissé de la lame de verre et on la promènera en tout sens dans ce résidu en exerçant, avec elle, une certaine friction sur la lame. En général et surtout quand le résidu n'est pas trop sec, les lignes de friction, ensemencées par les parcelles cristallines restées adhérentes à la pointe de l'agitateur, deviennent opaques en se revêtant de micro-cristaux.

Comme, malgré sa masse très restreinte, il peut servir pour nombres d'opérations, on peut étiqueter la lame qui le porte, dans le but de le conserver comme échantillon étalon.

Une collection suffisamment complète de préparations du même ordre s'impose lorsqu'on désire appliquer systématiquement la méthode à l'identification de produits variés, par exemple les sucres et les alcools polyvalents cristallisables auxquels ils se rapportent.

Un exemple nous permettra de fixer, pour tout autre cas pouvant se présenter, la technique à employer afin de caractériser ainsi une substance dont on soupçonne la nature chimique.

Supposons une poudre cristalline qu'on pense être du tréhalose et qu'on veuille identifier comme tel.

Des parcelles de cette poudre ne dépassant pas, en poids, 1 à 2 dixièmes de milligrammes a u p l u s, seront dissoutes, sur une lame de verre, dans une gouttelette d'eau dont le diamètre, après étalement, ne devra pas excèder 3 à 4 millimètres.

On évaporera lentement, ainsi qu'il à été précisé plus haut, à propos des échantillons étalons, jusqu'à obtention d'un vernis un peu mou qu'après refroidissement on rayera, en divers sens et avec frictions, à l'aide de la pointe effilée, rodée et non fondue à la lampe d'émailleur, d'une baguette de verre préalablement promenée dans l'étalon étiqueté tréhalose.

Aussitôt après, on recouvrira le résidu avec une goutte du dissolvant mixte acétone — acide acétique qu'on laissera évaporer spontanément; on renouvellera une seconde fois cette opération et, finalement, la dessiccation étant complète, on examinera la préparation au microscope, sans la couvrir d'une lamelle, d'abord à un faible puis à un plus fort grossissement.

Il va sans dire qu'on opérera de même avec une solution de la substance à identifier, à la condition que cette solution ait été, au préalable, suffisamment purifiée pour permettre la cristallisation.

On apercevra alors, dans l'un et l'autre cas, à l'examen microscopique, des cristaux très nets dont l'aspect et la disposition d'ensemble sont, le plus souvent, très spécifique pour la substance considérée.

En ce qui concerne les sucres et les polyols qui s'y rattachent, les produits, essayés par nous, qui nous ont donné les cristaux les plus nets sont: parmi les disaccharides, le tréhalose puis le saccharose et le lactose; parmi les alcools polyvalents acycliques, l'érythrite, la perséite, puis la sorbite;[2] enfin, parmi les cyclanols, l'inosite et la quercite.

Ce procédé, par ensemencement, offre un haut caractère de spécificité puisqu'on ne peut réaliser la production des cristaux cherchés qu'à l'aide de cristaux de même nature ou de cristaux absolument isomorphes ce qui, pratiquement, ne se rencontre jamais dans les divers cas où la méthode s'applique.

En un mot lorsque, par ensemencement d'un germe cristallin de nature comme sur un résidu vitreux et par répartition des élé-

[2] Nous laissons de côté la mannite dont la cristallisation est très facile, même sans germe, mais qui, est toutefois plus bélle après l'action du dissolvant acétone-acide acétique sur le resïdu desséché.

ments de ce germe dans la masse amorphe, on obtient presque instanément, après addition d'un dissolvant convenablement choisi, la transformation de cette masse en cristaux — ce qui se traduit déjà à l'oeil nu, par son opacification — on peut dire, d'une manière à peu près certaine,[3] que l'enduit essayé est de même nature chimique que l'enduit cristallin.

---

[3] Si, toutefois la friction mécanique seule ne produit pas ce résultat, ce dont on devra s'assurer au préalable.

Die quantitative Mikro-Bestimmung der Chloride, Bromide, Jodide nebeneinander.

Von R. Strebinger und I. Pollak.

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie, Techn. Hochschule, Wien.)

Halogenbestimmungen gelangten in der Mikroanalyse erst zu größerer Bedeutung, als Methoden geschaffen wurden, die es gestatten, den Halogengehalt organischer Substanzen in Mengen von wenigen Milligrammen zu ermitteln. Hiefür kommen in erster Linie die bewährten Methoden von F. Pregl[1], sowie die Mikro-Carius-Methode nach Donau[2] in Betracht.

Der Grundgedanke beider Methoden ist derselbe. Die organische Substanz wird in geeigneten Apparaten zerstört und das freie Halogen dann ionisiert, kommt endlich nach der Fällung mit $AgNO_3$ in Form seines Silbersalzes zur Auswage. Chlor und Brom lassen sich auf diese Weise ohne Schwierigkeiten bestimmen. Für die mikroanalytische Bestimmung des Jods empfiehlt es sich, einige Vorsichtsmaßregeln genau einzuhalten, da Jodbestimmungen aus den von F. Pregl angegebenen Gründen zu den schwierigsten Operationen in der Mikroanalyse zählen.

Versuche, die Halogene mikroanalytisch quantitativ zu trennen, sind sicher schon des öfteren unternommen worden, doch wurde bisher in der Literatur wenig darüber bekanntgegeben. In vorliegender Abhandlung soll nun gezeigt werden, in welcher Weise dieses Ziel annähernd erreicht wurde, indem für die mikroanalytische Bestimmung des Jods einerseits die verschiedensten Wägungsformen versucht und andererseits die quantitative Trennung des Jods vom Chlor, bzw. Brom durchgeführt wurde. Endlich ließen es die vielen günstigen Versuche einer mikroanalytischen Trennung des Broms vom Chlor zweckmäßig erscheinen, auch diese Frage in einer brauchbaren Methode zu realisieren.

Der Umstand, daß die Oxydation der organischen Substanz und die Ueberführung der Halogene in den jonisierten Zustand

---

[1] F. Pregl: „Die quantitative organische Mikroanalyse", Berlin, J. Springer, II. Auflage.

[2] Emich-Donau, Monatshefte für Chemie, 30, 745.

nach dem Verfahren von F. Pregl bei einiger Uebung glatt vonstatten geht, erlaubt es, bei den vorliegenden Untersuchungen von chemisch reinen Alkalisalzen der Halogene auszugehen.

Ueber die Brauchbarkeit des Thallojodids als Wägungsform zur Mikrobestimmung des Jods.

Thallojodid gehört zu den schwerlöslichen Jodiden und wurde bisher von den verschiedenen Verfassern zur Bestimmung des Jods neben Chlor und Brom in deren Salzgemischen verwendet. So berichtet Hübner[3] über eine Makrotrennung des Jods vom Chlor, welche sich auf die Unlöslichkeit des Thallojodids in kaltem, salpeterhältigem Wasser gründet, worin aber Thallochlorid leicht löslich ist.

Die von Jannasch und Aschoff[4] angegebene Anwendung des Thallojodids geht von der Unlöslichkeit desselben in kaltem, alkoholischen Wasser aus. Thallochlorid ist bei Zusatz von Ammonsalzen sehr leicht löslich, während die Löslichkeit des Jodids dadurch vermindert werden soll. Als Fällungsmittel verwenden die Verfasser Thallosulfat und erreichen mit der von ihnen ausgearbeiteten Methode eine vollständige Trennung des Jods vom Chlor. Die Beleganalysen zeigen bei den verschiedensten Konzentrationen befriedigende Ergebnisse. Wir stellten nun auf Grund dieser Makromethode Versuche an, das Jod mikroanalytisch in Form von Thallojodid auszuwägen.

Die geringe Löslichkeit des Thallojodids einerseits, wonach nach Crookes[5] bei 15° C ein Teil TlJ in 4450 T. H_2O, bei 100° C ein Teil in 842 T. H_2O löslich ist, und das hohe Verbindungsgewicht anderseits, ließen es möglich erscheinen, diese Wägungsform auch in der Mikroanalyse mit Erfolg anzuwenden. Im Vorhinein soll nun gleich erwähnt werden, daß die nach den verschiedensten Richtungen durchgeführten Versuche keineswegs so günstige Zahlen ergaben, um darauf eine exakte Mikrobestimmung des Jods gründen zu können.

In erster Linie macht sich die, wenn auch geringe Löslichkeit des TlJ bei kleinen Mengen empfindlich bemerkbar. Anlehnend

---

[3] Z. anal. Chem., 11, 1872, 397.

[4] Z. f. anorg. Chem., 1, 1892, 248, ferner „Prakt. Handbuch der Gewichtsanalyse", 1897, 276.

[5] Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. d. anorg. Chem., IV, 1, 349.

an die von Jannasch und Aschoff angegebene Makromethode wurde durch verschiedenen Alkoholzusatz anfänglich versucht, diese Mängel zu beseitigen.

Die vielen Bestimmungen diesbezüglich, die wir wegen Platzmangel hier nicht anführen können, ergaben immer zu niedrige Werte. Der Grund war darin zu erblicken, daß das gesamte Thallojodid nicht ausgefällt wurde oder als solches wieder in Lösung ging. Außerdem hatten wir mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß einzelne Thallojodidkriställchen durch die Asbestschicht des Filterröhrchens mechanisch durchgerissen wurden. Dies kann bei der Größe der TlJ-Kriställchen, welche zwischen 15 bis 20 Mikron schwankt, immerhin eintreten.

Unter dem Mikroskop konnten wir dafür auch den Nachweis erbringen dadurch, daß wir einzelne Anteile der Filtrate in dieser Richtung hin untersuchten. Dabei gelang es meistens, einzelne gelbe Rosettchen, aus Thallojodid bestehend, zu beobachten.[6]

Die Anwendung des Mikroneubauertiegels zur Filtration des Niederschlages mit der von O. Wintersteiner[7] angegebenen automatischen Filtrationsvorrichtung, ergab etwas bessere Werte, doch betrugen die Fehler noch immer 2,5 bis 3%. Somit war erwiesen, daß die Löslichkeit des Thallojodids in alkoholischem Wasser 1 : 3 — diese Konzentration ergab noch die besten Analysenwerte — für Mikrobestimmungen doch zu groß ist.

Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen, um die Löslichkeit des TlJ, auf welche es hauptsächlich ankommt, zu verringern. Thallojodid aus essigsäurehältiger Lösung quantitativ abzuscheiden, ergab bei den verschiedensten Konzentrationen immer unbrauchbare Zahlen, und zwar bekamen wir bei den günstigsten Fällen 70% des enthaltenen Jods zur Auswage, ein Zeichen, daß die Löslichkeit des Thallojodids in Essigsäure größer ist als in Alkohol.

Weiters zeigten Versuche mit Zusätzen an Pyridin, in welchem das Jodid des einwertigen Thalliums nach Naumann[8] vollständig unlöslich sein soll, auch keine brauchbaren Ergebnisse. Konzentrations- und Fällungsbedingungen waren annähernd dieselben, wie jene bei Anwendung des noch zu besprechenden Acetons.

---

[6] Siehe Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse, S. 172.

[7] Z. f. Mikrochem., II, 14.

[8] Ber. 1904, 4329.

Die Fällung wurde in der Wärme bei 75 bis 80° vorgenommen und der Niederschlag vor der Filtration 12 bis 24 Stunden absitzen gelassen. Als Waschflüssigkeit diente mit Wasser verdünntes Pyridin 1 : 1. Die Analysenergebnisse zeigten Schwankungen, die nahezu 10 bis 15 Fehlerprozente ergaben, womit die Anwendung von Pyridin ausgeschlossen erschien.

Ebenso erhielten wir bei Zusätzen von Elektrolyten, als welche Ammonsulfat und Ammonnitrat verwendet wurden, schlechte Analysenwerte.

Noch am günstigsten gestalteten sich die Versuche bei Anwendung von Aceton. Von allen Arbeitsmethoden, die wir einschlugen, erwies sich folgende verhältnismäßig am besten:

Die Probe, deren Gewicht nicht über 6 mg hinausgehen soll, wird in einem Proberöhrchen in zirka 4 ccm Wasser gelöst, darauf 2 ccm konzentriertes Aceton hinzugefügt und die Proberöhre in den Wasserbadeinsatz gestellt.[9] Man hat das Wasserbad vorher bereits auf 45 bis 50° erwärmt und hält diese Temperatur fest. Nun führt man das schon gut mit Schwefelchromsäure gereinigte Heberrohr, welches bereits mit der Wulffschen Flasche in Verbindung steht, zwecks Durchleiten von Luft durch die Flüssigkeit, in die Proberöhre so ein, daß ein Aufsteigen von Flüssigkeit im Innern der Röhre nicht stattfindet. Man bläst nun einen schwachen Luftstrom durch die Flüssigkeit, wobei die Blasenfrequenz 2 bis 3 in der Sekunde nicht übersteigen soll. Jetzt erst läßt man aus einer Mikropipette 2 bis 3 ccm der 5%-Thalliumsulfatlösung zufließen. Der zitronengelbe Niederschlag scheidet sich sofort aus. Man setzt das Durchleiten von Luft zirka 15 bis 20 Minuten fort. Nach dieser Zeit hat sich der Niederschlag schön zusammengeballt und am Boden der Eprouvette abgesetzt, so daß die überstehende Flüssigkeit ziemlich klar geworden ist. Nun schließt man bei H, ohne vorher den Luftstrom zu unterbrechen, den Kautschukhahn St (Fig. 1, Mikrochemie II, Seite 190), und entfernt, nachdem man auch die Luftzufuhr unterbrochen hat, das Proberöhrchen samt Heberrohr, an dessen kurzem, absteigendem Ende sich noch das mit Quetschhahn St abgesperrte Schlauchstück befindet. Da auf diese Weise das Heberrohr unter Druck in dem Fällungsröhrchen steht, wird verhindert, daß die Flüssigkeit im Innern des Heberrohres bis zur Niveaugleichheit aufsteigt. Es ist dies sehr wichtig, da es unter anderen Umständen trotz peinlichster Reinigung des Heberrohres vorkommt, daß durch Eindringen der Flüssigkeit Niederschlagsanteile des TlJ in das Rohr hineingerissen werden, die sich dann beim nachträglichen längeren Stehen fest an die innere Wandung des Glasrohres ansetzen und sehr schwer, oft nur unter Zuhilfenahme des Federchens entfernt werden können. Außerdem hat das Thalliumjodid die Eigenschaft, das Glas, besonders leicht schmelzbares, an jenen Stellen,

[9] Siehe „Kurze Mitteilung zur quantit. Mikroanalyse". Mikrochem., II, 5/6, 189.

wo es damit längere Zeit in Berührung war, ziemlich stark anzugreifen, was beim Thalliumjodid bereits von Crookes[10] beobachtet wurde. Wir konnten feststellen, daß an jenen Stellen von Glasgefäßen, wo Thalliumjodid längere Zeit haften blieb, diese Stellen unbedingt angegriffen worden sein mußten, denn auch nach sorgfältigster Reinigung und Entfettung blieben immer wieder Niederschlagsanteile auch anderer Natur, wie Ag Br, Ag Cl, Ag J, $BaSO_4$ fest kleben, so daß diese Heberröhren meistens für Filtrationszwecke unbrauchbar wurden.

Das Fällungsrohr mit dem nach außen abgeschlossenen Heberrohr wird nun in ein Becherglas, gefüllt mit kaltem Wasser, eingesetzt und noch so viel Aceton hinzugefügt, bis eine weiße Trübung von ausgeschiedenem Thallosulfat entsteht. Man läßt nun im Becherglas 12 Stunden stehen, bevor man den Niederschlag abfiltriert. Ist nach dieser Zeit die Trübung nicht verschwunden, so wird dies durch einen Tropfen zugesetzten Wassers bewirkt. Man entfernt dann das Schlauchstück vom Heberrohr und setzt letzteres in das schon vorher bei 105° C getrocknete und gewogene Filterröhrchen ein. Dabei ist zu achten, daß der lange Schenkel des Rohres während der ganzen Operation nicht aus der Flüssigkeit im Fällungsrohr herausgezogen wird.

Das Absaugen des Niederschlages geschieht in der üblichen Weise. Ist der Niederschlag auf die Filterschicht überführt, so wäscht man mit verdünntem Aceton 1 : 1 einigemal nach. Man entfernt nun das Heberrohr, füllt einmal das Filterröhrchen bis zum oberen Rand mit Waschflüssigkeit und saugt auch diesen Flüssigkeitsanteil noch ab. Dann setzt man das Luftfilter auf das Filterröhrchen und bringt es zum Trocknen in den Regenerierungsblock, nachdem man den Schaft des Röhrchens mittels

Einige Analysenwerte:

Einwage KJ in mg	Auswage Tl J in mg	Gefunden Jod in mg	Berechnete Menge Jod in mg	Differenz in mg
2·141	4·215	1·617	1·637	$\Delta = -0{\cdot}020$
5·081	10·030	3·846	3·885	$\Delta = -0{\cdot}039$
3·664	7·191	2·758	2·801	$\Delta = -0{\cdot}043$
4·212	8·239	3·160	3·220	$\Delta = -0{\cdot}060$
3·941	7·702	2·954	3·012	$\Delta = -0{\cdot}058$
2·876	5·632	2·160	2·199	$\Delta = -0{\cdot}039$
5·164	10·145	3·891	3·949	$\Delta = -0{\cdot}058$
6·773	13·246	5·080	5·178	$\Delta = -0{\cdot}098$
3·442	6·785	2·603	2·632	$\Delta = -0{\cdot}029$
5·231	10·309	3·954	3·999	$\Delta = -0{\cdot}045$

Schlauchstück an die Saugpumpe angeschlossen hat. Das Trocknen geschieht bei 105° C während 5 bis 10 Minuten unter Durchsaugen eines schwachen Luftstromes. Das Wägen wird in der üblichen Weise besorgt, nachdem man das Filterröhrchen feucht und trocken wischt und dann 15 Minuten vor der Wage liegen läßt.

[10] Loc. cit.

Wie diese Beispiele zeigen, ist bei den erhaltenen Jodwerten eine ziemliche Gleichmäßigkeit vorhanden, woraus hervorgeht, da immer in gleicher Flüssigkeitsmenge gearbeitet wurde, daß immer der gleiche Anteil an Thallojodid in Lösung geht. Dies sind aber die besten Werte, welche überhaupt beim Thallojodid als Wägungsform erzielt werden konnten; das heißt, die Löslichkeit des Thallojodids konnte auch durch verdünnten Aceton 1 : 1 in keiner Weise so stark herabgedrückt werden, um selbes für eine mikroanalytische Trennung vom Chlor und Brom zu verwerten. Bei Niederschlagsmengen über 20 mg erhält man bereits brauchbare Zahlen.

Wenn auch die Menge des gelösten Thallojodids keine sehr große ist und bei makrochemischen Arbeiten Hundertstelmilligramme nicht sehr ins Gewicht fallen, da ja dort die Mengenverhältnisse ganz andere sind, während die Löslichkeit dieselbe bleibt, so muß doch gesagt werden, daß diese an und für sich sehr geringen Mengen in der quantitativen Mikroanalyse, wie gezeigt wurde, schon sehr die Endresultate beeinflussen. Es ist dies ein Beweis dafür, daß es grundfalsch wäre, sich der Annahme hinzugeben, daß jede Makromethode ohneweiters auf die Mikromethodik zu übertragen ist, da ja die Arbeitsbedingungen in der Mikroanalyse zu sehr an spezifische Eigenschaften der in Frage kommenden chemischen Verbindungen gekettet sind. Die Makromethoden, das Jod als Thallojodid zu bestimmen, sind, wie wir selbst nachweisen konnten, unbedingt als einwandfrei zu bezeichnen, wohl aber ist die Löslichkeit des Thallojodids in alkoholischem, bzw. acetonhältigem Wasser für mikrochemische Zwecke zu groß, um darauf eine mikrochemische Trennung des Jods vom Chlor gründen zu könnnen.

Versuche zur mikroelektrolytischen Bestimmung der Halogene.

Für die mikroelektrolytische Bestimmung des Jods suchten wir die Makromethode zur elektrolytischen Bestimmung der Halogene von G. Vortmann[11] mikrochemisch zu verwerten; das Prinzip der Methode besteht darin, daß aus der Lösung eines Halogenids das Halogen durch den elektrischen Strom in Freiheit gesetzt wird.

Das Halogen, welches sich im Entstehungszustand befindet, wird an einer gewogenen Silberanode zu Halogensilber gebunden.

[11] Monatsh. f. Chem. 15.280 (1894); 16.674 (1895).

Die Gewichtszunahme der Elektrode gibt daher direkt die Menge Halogens an. Wie nun G. Vortmann zeigt, eignet sich diese Methode besonders gut für die Bestimmung von kleinen Mengen an Halogen. Es war daher naheliegend, zu versuchen, diese Methode für die mikroelektrolytische Bestimmung des Jods auszuwerten. Die vielen Versuche, die wir in dieser Richtung anstellten, gestalteten sich nun in keinem der Fälle so günstig, um auf diese Weise Jod mikroelektrolytisch bestimmen zu können. Bei so kleinen Mengen, wie sie für Mikroanalysen in Betracht kommen, ist es bei der Elektrolyse einer Kaliumjodidlösung sehr schwierig, die minimalen Mengen Silberjodid in einem, an der Elektrode festanhaftenden Zustande zur Abscheidung zu bringen, was einerseits auch auf die schwierige Stromregulierung zurückzuführen ist; denn, ist die Stromdichte zu groß, die man verwendet, so kommt es zur Abscheidung von Niederschlägen, die sehr schlecht an der Elektrode anhaften und meist schon abbröckeln, bevor die Elektrolyse noch beendet ist, was sich gleich durch eine Trübung des Elektrolyten zu erkennen gibt und von Halogensilber herrührt. Andererseits kann schwer verhindert werden, daß sich an der Anode schwarzes Silberperoxyd bildet, welches natürlich bei derartig kleinen Mengen Anlaß zu groben Fehlern gibt. Hält man die Stromdichte zu niedrig, so kommt es meist nicht zur vollständigen Abscheidung des Halogens, auch wenn man die Elektrolysenzeit sehr lange ausdehnt. Man kann in der Lösung nachher noch immer Halogen, wenn auch nur mikrochemisch nachweisen, und sich daher überzeugen, daß keine quantitative Abscheidung erfolgte. Diese Umstände ließen natürlich alsbald erkennen, daß die Anwendungsmöglichkeit dieser sonst vorzüglichen Makroelektrolyse mikrochemisch nicht zur Durchführung gelangen konnte. Wir waren bestrebt, diese Fehler durch verschiedene Aenderungen der Versuchsbedingungen einzudämmen, konnten aber trotz Anwendung größter Sorgfalt zu keinem günstigen Ergebnis kommen.

Zur Elektrolyse wurde der Apparat von F. Pregl benützt, der dem Zweck entsprechend einige Abänderungen erfuhr. Als Anode diente die vorerst versilberte Netzelektrode aus Platin, als Kathode benützten wir einen dickeren Kupferdraht. Die Elektrolysen wurden bei einer Klemmenspannung von 1,9 Volt und einer Stromstärke von 0,03 bis 0,07 Amp. durchgeführt. Die Elektrolysendauer betrug 1 bis 1½ Stunden. Das Trocknen der Elektrode besorgten wir bei 140° C durch Einstellen derselben in einen größeren Porzellantiegel, der zirka 1 Stunde im Trockenschrank belassen wurde.

Das Palladojodid als Wägungsform zur mikrochemischen Bestimmung des Jods.

Nachdem die vorangehenden Versuche, Jod mikrochemisch zu bestimmen, keine brauchbaren Methoden zeitigten, versuchten wir endlich noch das zu den schwerlöslichen Jodiden gehörige Palladojodid als Wägungsform für eine mikroanalytische Bestimmung des Jods heranzuziehen. Die Reaktion, welche nach der Gleichung

$$Pd\,Cl_2 + 2\,KJ = Pd\,J_2 + 2\,K\,Cl$$

verläuft, ist ja bekanntlich sehr empfindlich, so daß man auf diese Weise unter dem Mikroskop mit Sicherheit noch 0,1 Mikrogramme = 0,0001 mg Jod nachweisen kann. Außerdem ist die vollständige Unlöslichkeit des Palladojodids im Wasser, Alkohol und Aether für die quantitative Bestimmung auf mikrochemischem Wege sehr von Vorteil. Es war daher vorauszusehen, daß auf diese Weise eine brauchbare Mikromethode ausgearbeitet werden konnte. Der Nachteil, welcher die Anwendung des Palladojodids in der Makroanalyse vielfach verbietet, liegt lediglich darin, daß man Palladiumsalze in der Analyse wegen ihrer zu hohen Kosten wenig verwendet. Dieses Argument fällt wohl bei mikrochemischen Arbeiten fast ganz weg, da ja eine Mikrobestimmung meist nur drei bis vier Tropfen der kostbaren Palladochloridlösung erfordern.

Schon die ersten quantitativen mikrochemischen Versuche, das Jod als Palladojodid auszuwägen, ließen erkennen, daß der gewünschte Erfolg nicht allzuweit in der Ferne lag. Die Versuche zeigten zwar noch nicht brauchbare Zahlen, doch die der Bestimmung anhaftenden Fehler ließen sich bald erkennen. Die ersten Bestimmungen, welche bis zu 0,08 mg zu niedrig ausfielen, wurden wie folgt vorgenommen: Die Probe, welche ein Flüssigkeitsvolumen von 1 bis 2 ccm besaß, wurde in der Wärme bei 50 bis 60° C mit 3 bis 4 Tropfen einer 1%igen salzsauren Lösung von Palladochlorür versetzt und bei dieser Temperatur dann ungefähr 4 bis 5 Stunden stehen gelassen, bevor der Niederschlag in das Filterröhrchen überführt wurde. Dabei benützten wir als Fällungsgefäße anfänglich Eprouvetten von der gebräuchlichen Dimension. Das Waschen des Niederschlages wurde mit warmem Wasser und verdünntem Alkohol

vorgenommen. Das Trocknen geschah dann bei 105° C (wieder unter Durchsaugen von Luft während 5 bis 10 Minuten); dabei konnten wir feststellen, daß sich die gewöhnlichen Eprouvetten als Fällungsröhrchen in diesem Falle schlecht eigneten, da es wiederholt vorkam, daß Niederschlagsanteile sehr leicht an den Wandungen der Fällungsröhrchen emporkrochen, was Anlaß zu vielem Nachwaschen und daher zu Fehlerquellen gab. Oft konnten auch durch kräftiges wiederholtes Aufspritzen von Wasser die letzten Reste von Niederschlagsanteilchen nicht in das Filterröhrchen überführt werden, so daß es naheliegend war, kleinere Fällungsröhrchen zu verwenden. Durch Anwendung dieser kleinen englumigen Röhrchen von 100 mm Länge und 8 mm Innendurchmesser gelang es, diesen Fehler wettzumachen und sofort konnten wir bessere Werte erhalten, da das Ueberführen des Niederschlages aus dem englumigen Röhrchen auf die Filterschicht und das nachträgliche Spülen ohne Verluste glatt von statten ging. Ferner wurde festgestellt, daß die Temperaturerhöhung 50 bis 60° bei der Fällung nicht von günstigem Einfluß ist, was darin begründet erscheint, daß Palladojodid bei Anwesenheit von Wasser bei dieser Temperatur wahrscheinlich schon Veränderungen erleidet. Im Folgenden wurde der Niederschlag nun bei 90 bis 95° C getrocknet, da sich die Temperatur von 105° ebenfalls als zu hoch erweist und bei letzterer schon Jod verflüchtigt wird.

Eine große Rolle spielt ein längeres Stehenlassen des Reaktionsgemisches, um der quantitativen Abscheidung des Niederschlages genügend Zeit zu lassen. Es konnte festgestellt werden, daß Lösungen mit gleichen Mengen KJ unter genau denselben Bedingungen mit $PdCl_2$ gefällt, vor der Filtration aber durch verschieden lange Zeit standen, auch voneinander verschiedene Analysenwerte ergaben. Läßt man 1 bis 2 Stunden stehen, so erhält man in der Regel viel zu niedrige Werte, ein Zeichen, daß Palladojodid nicht quantitativ zur Abscheidung gelangte. Bei 4 Stunden langem Stehen wurden bereits brauchbarere Zahlen erhalten. Die besten Zahlen ergaben Fällungen, die vor der Filtration zirka 6 bis 8 Stunden sich selbst überlassen blieben. Ein zu langes Nachwaschen des Niederschlages mit konz. Alkohol ist ebenfalls von schädlichem Einfluß. Sehr wichtig ist die genaueste Beobachtung der Temperatur von 90 bis 95° C beim Trocknen des Palladojodids. Nach all diesen Beobachtungen kamen wir zu folgender Ausführungsweise der Bestimmungen:

Analysenvorschrift:

Erfordernisse:

1. Eine 1%-Palladiumchlorürlösung (erhalten durch Auflösung von 1 g Palladiumchlorür in heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure und Auffüllen auf 100 ccm);

2. ein Filterröhrchen (F. P r e g l);

3. ein Heberrohr und Absaugvorrichtung;

4. ein Luftfilter.

Das Jodid wird vorsichtig in einem kleinen Proberöhrchen von 100 mm Länge und 8 mm Durchmesser in 2 bis 3 ccm Wasser gelöst. Zur Fällung des Jods setzt man nun 3 bis 4 Tropfen der 1%igen salzsauren Palladiumchlorürlösung zu. Man läßt die Reagenzflüssigkeit durch eine Mikropipette zutropfen. Der schwarzbraune Niederschlag scheidet sich augenblicklich aus. Die überstehende Flüssigkeit hat ebenfalls einen bräunlichen Ton angenommen, ein Zeichen, daß der notwendige Ueberschuß an Palladiumchlorür vorhanden ist. Man bedeckt nun das Röhrchen mit einem kleinen Glasschälchen oder mit einem Stöpsel, stellt in ein Becherglas ein und läßt dort 6 bis 8 Stunden, am besten über Nacht, ruhig stehen. Die Filtration erfolgt nun in der automatischen Filtriervorrichtung unter Anwendung eines Kapillarheberrohres, um die Strömungsgeschwindigkeit im Heberrohr zu vergrößern und für den spez. schweren Niederschlag des Pd, J_2 ein schnelles Filtrieren zu ermöglichen. Man saugt unter sehr geringem Druck, so daß ungefähr 1 bis 2 Tröpfchen Filtrat in der Sekunde erhalten werden, die Flüssigkeit ab. Der Niederschlag wird mit warmem Wasser gewaschen und überführt dann die letzten Reste des Niederschlages in das Filterröhrchen. Man soll nie mehr als 10 bis 15 ccm Waschwasser verwenden. Diese Menge genügt, um das Fällungsröhrchen quantitativ auszuspülen und den Niederschlag alkalifrei zu waschen. Am Ende spült man noch mit etwas konzentriertem Alkohol nach; meist genügen 1 bis 2 ccm, und entfernt dann das Heberrohr, nachdem man das kurze Ende desselben ebenfalls mittels eines feinen Flüssigkeitsstrahles von Alkohol abspülte, um eventuell haftengebliebene Niederschlagsanteile zu entfernen und setzt sofort das vorher schon vorbereitete Luftfilter auf das Filterröhrchen auf. Man saugt nun womöglich trocken und bringt dann das Filterröhrchen zwecks Trocknens des Niederschlages in den Regenerierungsblock, dessen Temperatur man auf 90 bis 95° C geregelt hat. Den Schaft des Filterröhrchens schließt man mittels Schlauchstück an die Saugpumpe an und trocknet zirka 5 bis 10 Minuten unter Durchsaugen eines mäßigen Luftstromes. Nach dieser Zeit entfernt man das Luftfilter sowie Schlauchansatz, und bringt das Filterröhrchen, nachdem man es erst mit einem feuchten Lappen, dann mit einem trockenen Rehleder in der üblichen Weise abgewischt hat, auf den Metallfederhalter vor die Wage, wo es 20 Minuten ruhig liegen bleibt. Nach dieser Zeit wird dann, wie üblich, gewogen. Der Jodgehalt berechnet sich aus dem Gewicht des Palladojodids, multipliziert mit dem Faktor 0,7041 = log. . 84.765. Die Analysenergebnisse sind aus der untenstehenden Tabelle ersichtlich; zu den Bestimmungen

wurde eine Kaliumjodidlösung verwendet, die im ccm 0,8545 mg KJ, entsprechend 0,6533 mg J enthielt.

Beleganalysen: 1 ccm KJ = 0·6533 mg Jod.

Verwendete ccm	Auswage PdJ_2 in mg	gefunden J in mg	Differenz in mg
4	3·728	2·625	d = + 0·011
4	3·721	2·620	d = + 0·007
2	1·843	1·298	d = — 0·0086
2	1·850	1·303	d = — 0·0036
1	0·926	0·6521	d = — 0·0012
1	0·921	0·6485	d = — 0·0038
1	0·933	0·6569	d = + 0·0036
1	0·918	0·6461	d = — 0·0072
0·5	0·465	0·3274	d = + 0·0008
0·5	0·461	0·3246	d = — 0·002
0·25	0·174	0·1226	d = — 0·0407
0·25	0·219	0·1542	d = — 0·0091
0·25	0·197	0·1387	d = — 0·0246
0·25	0·2104	0·1436	d = — 0·0197

Bei diesen Bestimmungen gingen wir, wie aus der Tabelle ersichtlich, von 4 ccm der Lösung aus und verkleinerten fortlaufend den zu bestimmenden Gehalt an Jod. Bei Anwendung von 1,00 ccm der Lösung erhielten wir noch gute Werte, so auch bei der Analyse von 0,5 ccm, entsprechend einem Jodgehalt von 0,3266 mg. Bei der Analyse von 0,25 ccm der Lösung schwanken die Resultate schon sehr und weisen beträchtliche Fehler auf: Wir bekamen in keinem der vier angewandten Versuche, wie ersichtlich, ein halbwegs brauchbares Resultat. Da in unserem Falle 0,25 ccm der Kaliumjodidlösung 0,1633 mg Jod entsprachen und brauchbare Werte nur noch erzielt werden konnten bei Anwendung von 0,5 ccm, entsprechend einem Jodgehalt von 0,3266 mg J, so muß angenommen werden, daß die minimalste, auf diese Weise noch quantitativ bestimmbare Menge an enthaltenem Jod 0,3 mg beträgt. Nach dem bisher Mitgeteilten kann geschlossen werden, daß das Palladojodid sich für Mikrojodbestimmungen sehr gut verwenden läßt, um so mehr, da es gelang, die Ausführung der Bestimmung auf mikrochemischem Wege sehr einfach zu gestalten.

Anschließend an diese günstigen Ergebnisse versuchten wir nun mittels des Palladojodids als Wägungsform auf mikroanalytischem Wege Jod neben Chlor, bzw. Brom zu bestimmen.

Die mikroquantitative Bestimmung von Jod und Chlor nebeneinander.

Die mikroanalytische Trennung des Jod vom Chlor ergab sehr befriedigende Ergebnisse, was nach dem oben Gesagten vorauszusehen war. Im Prinzip hat man zwei Bestimmungen auszuführen, die das Endergebnis bedingen. In einem Teile der Probe bestimmt man die Summe des Halogensilbers AgCl + AgJ in der üblichen Weise; in einem anderen Anteil wird das Jod in der oben geschilderten Weise als Palladojodid gewogen. Man hat dann nur Jod auf Jodsilber umzurechnen, und dieses von dem Summengewicht des Halogensilbers abgezogen, ergibt die Menge Chlorsilber, woraus das Chlor berechnet werden kann. So führten wir mehrere Bestimmungen mit wechselndem Jod- und Chlorgehalt durch, die alle befriedigende Werte ergaben. Zu den Untersuchungen diente eine Kaliumjodidlösung, die im ccm 0,8575 mg KJ, entsprechend 0,6555 mg Jod, und eine Kaliumchloridlösung, die im ccm 2,676 mg Kaliumchlorid, entsprechend 1,273 mg Chlor, enthielt.

Beleganalysen:

1 ccm KJ = 0·6555 mg J. 1 ccm KCl = 1·273 mg Cl.

Alle Zahlenangaben in mg.

A	B	C	D	E	F	G	H	J
1	1	6·371	0·945	1·231	5·140	0·6654	1·271	$\Delta j = +\ 0{\cdot}0099$ $\Delta cl = -\ 0{\cdot}002$
1	1	6·368	0·939	1·224	5·144	0·6612	1·272	$\Delta j = -\ 0{\cdot}004$ $\Delta cl = -\ 0{\cdot}001$
2	1	7·577	1·873	2·440	5·137	1·319	1·270	$\Delta j = +\ 0{\cdot}007$ $\Delta cl = -\ 0{\cdot}003$

Die über der Tabelle stehenden Buchstaben bedeuten:

A = Angewendet ccm KJ-Lösung E = Entsprechende Menge an AgJ
B = „ „ KCl „ F = Gefunden AgCl in mg
C = Auswage (AgCl + Ag) in mg G = „ Jod „ „
D = „ PdJ_2 in mg H = „ Chlor „ „
J = Differenz in mg.

Die mikrochemische Bestimmung von Jod und Brom nebeneinander.

Die Versuche, das Palladojodid auch für eine Trennung des Jod vom Brom heranzuziehen, gestalteten sich anfangs etwas

schwieriger, da, wie sich zeigte, die gefundenen Jodwerte bei Anwesenheit von Bromid immer etwas zu hoch ausfielen. Der Grund hiefür konnte nicht ermittelt werden, aber wahrscheinlich geht Brom in irgend einer Form in den unlöslichen Niederschlag. Ob es dabei zu einer chemischen Verbindung kommt, läßt sich nicht sagen. Aber die Annahme ist naheliegend, daß der Wägungsform in diesem Falle nicht die Formel PdJ_2 zukommt, sondern möglicherweise Brom angelagert wird, so daß neben Palladiumjodid noch in geringem Ausmaße vielleicht ein Körper von der Zusammensetzung PdBrJ entsteht und daher die Wägungsform keine einheitliche ist. Außerdem kann es ebensogut möglich sein, daß bei Anwesenheit von Bromid dieses sehr leicht vom Palladiumjodid teilweise adsorbiert und von letzterem eingehüllt wird, so daß es durch Auswaschen kaum entfernt werden kann. Wenn von diesen beiden Annahmen letztere einleuchtender und wahrscheinlicher erscheint, so liegt dies darin begründet, daß mehrere Versuche ergaben, daß bei zunehmender Menge Bromid in der Lösung auch die durch Auswage des Palladojodids ermittelten Jodwerte beträchtlich höher gefunden wurden. Bei Abwesenheit von Bromid werden für Jod, wie in der Tabelle ersichtlich, nahezu theoretische Werte gefunden. Bei den Versuchen gingen wir von reiner Kaliumjodidlösung aus und steigerten für die folgenden Bestimmungen die Menge des zugesetzten Bromids.

Versuchsergebnisse:

Alle Zahlenwerte in mg. 1 ccm KJ = 0·6555 mg Jod.

Nr.	ccm KJ Lösung	Zusatz an K Br in mg	Auswage $Pd J_2$	gef. Jod in mg	Differenz in mg
1	1	—	0·929	0·6541	$\Delta = -$ 0·001
2	1	—	0·937	0·6597	$\Delta = +$ 0·004
3	1	1·5	0·954	0·6718	$\Delta = +$ 0·0163
4	1	2·0	0·961	0·6766	$\Delta = +$ 0·0211
5	1	4·0	0·984	0·6928	$\Delta = +$ 0·0373
6	1	4·6	0·981	0·6908	$\Delta = +$ 0·0353
7	1	8·0	0·989	0·6963	$\Delta = +$ 0·0408

Arbeitet man in stark salzsaurer Lösung, so können auch diese Fehler behoben werden. Das Auswaschen geschieht ebenfalls mit warmen Wasser, das Salzsäure enthält (1 : 30). Sonst änderte sich in der Durchführung nichts. Auf diese Weise gelang es nun, auch hier brauchbare Analysenwerte zu erhalten. Die Aus-

führung der mikrochemischen Trennung von Jod und Brom ist der voranstehenden Bestimmung des Jod neben Chlor analog und unterscheidet sich nur durch die Fällung in stark saurer Lösung.

Beleganalysen

1 ccm K Br = 2·522 mg Brom
1 „ K J = 0·6555 „ Jod

A	B	C	D	E	F	G	H	J	K
1	1	7·136	0·942	1·227	5·909	0·6633	2·515	+ 0·0078	— 0·007
3	0·5	6·695	2·846	3·707	2·988	2·004	1·271	+ 0·037	+ 0·010
1	1	7·093	0·936	1·219	5·874	0·6591	2·500	+ 0·003	— 0·022

In der Tabelle bedeuten die Buchstaben:

A = Anzahl ccm K J-Lösung
B = „ „ K Br „
C = Auswage Ag Br + Ag J in mg
D = „ PdJ_2 „ „
E = entsprechende Menge Ag J in mg
F = ermittelte „ Ag Br „ „
G = gefundene Menge Jod
H = „ „ Brom
J = Differenz Jod in mg
K = „ Brom in mg

Die mikroanalytische Bestimmung von Brom und Chlor nebeneinander.

Für die mikronanalytische Bestimmung des Broms neben Chlor versuchten wir anfänglich eine direkte Methode für mikrochemische Zwecke zu verwerten. Die vielen Makromethoden für eine Trennung der beiden Halogene haben zum Prinzipe, mit Hilfe geeigneter Oxydationsmittel aus dem Salzgemisch das Brom in Freiheit zu setzen, welches dann durch Destillation getrennt und bestimmt wird. Für viele dieser Oxydationsmittel wird durch gewisse Zusätze an Säuren und Salzen eine bestimmte Wasserstoffionen-Konzentration eingehalten. Am aussichtsreichsten erschien jene Methode,[12] welche aus dem Gemisch von Chloriden und Bromiden durch Kaliumpermanganat und Essigsäure das Brom in der Wärme quantitativ in Freiheit setzt, während das Chlorid bei bestimmter Konzentration an Essigsäure nicht verändert wird.

Alle Versuche, die auf diese Weise ausgeführt wurden, ergaben keine befriedigenden Zahlen. In den besten Fällen erhielten wir Zahlen, die mit Fehlern von 10 bis 20%, relativ gerechnet, belastet waren. Die großen Fehlerquellen sind ja wahrscheinlich in

[12] Jannasch-Kölitz: Z. anorg. Chem., 15 (1897), 66; ferner Jannasch: Ber. 31 (1906), 3655.

erster Linie auf die Apparatenfrage zurückzuführen. Die direkte mikrochemische Trennung der beiden Halogene auf diese Weise durchzuführen, konnte daher nicht erreicht werden.

Es war daher naheliegend, eine indirekte Mikromethode auszugestalten, die es ermöglicht, Brom neben Chlor quantitativ bestimmen zu können. Die bestehenden Makromethoden gründen sich durchwegs darauf, daß man die Summe der beiden Halogensilbersalze bestimmt, andererseits eine zweite Größe analytisch ermittelt und auf diese Weise den Gehalt an Chlor, bzw. Brom errechnet. Es handelt sich also meistens darum, das im Halogensilber enthaltene Silber ananlytisch zu bestimmen. Dabei kann die Reduktion zu Silber im Wasserstoffstrome geschehen, oder das Silber des Halogensilbers wird elektrolytisch abgeschieden und gewogen.[13] Ebenso gelingt es auf titrimetrischem Wege,[14] indem man mit einer Silberlösung titriert, so den Silbergehalt ermittelt, den entstehenden Niederschlag von Halogensilber trocknet und wägt, daraus den zweiten Wert erhält. Eine vielbenützte Methode der indirekten Bestimmung ist die Umwandlung des Halogensilbergemisches in Chlorsilber durch Erhitzen im Chlorstrom.[15]

Für die mikroanalytische Bestimmung der beiden Halogene kommen nun folgende Gesichtspunkte in Betracht:

Die Bestimmung der Summe der beiden Halogensilbersalze bot wenig Schwierigkeiten. Es handelte sich nur um die Ermittlung des in letzterem enthaltenen Silbers, aus welchen zwei Daten, der Gehalt an Chlor, bzw. Brom, zu errechnen war. Die Aufgabe bestand darin, den Gehalt an Silber in dem Gemisch der Halogensilbersalze mikroanalytisch zu ermitteln. Die Reduktion im Wasserstoffstrome, sowie das Erhitzen des Halogensilbers im Chlorstrome war von vornherein wegen der Umständlichkeit des Verfahrens für mikrochemische Zwecke zu verwerfen. Wir versuchten daher, das Silber auf mikroelektrolytischem Wege[16] abzuscheiden. Das Prinzip der Trennung ist daher gegeben. Der gewogene Niederschlag, bestehend aus Ag Cl + Ag Br, wird zwecks Elektrolyse in Zyankalium gelöst

---

[13] Kinnigutt: Anmerk. chem., J. 4, 22; J. B. (1882) 1264; ferners Cooch und Fairbanks: Z. anorg Chem., 9 (1895), 349.

[14] Koninck und Meineke: „Mineralanalyse", 2 (1904), 333.

[15] Nihul: Z. anorg Chem., 4 (1891), 441.

[16] K Neumann: Mikrochemie 1924, II., 157, beschreibt eine elektrolytische Silberabscheidung aus zyankalischer Lösung, die für unsere Bestimmung nicht brauchbar ist.

und das enthaltene Silber durch den elektrischen Strom abgeschieden. Trotzdem die ersten Versuche Silber elektrolytisch in so kleinen Mengen abzuscheiden, keine brauchbaren Zahlen lieferten, so war doch schon daraus zu ersehen, daß die mikroelektrolytische Abscheidung des Silbers aus zyankaliumhaltiger Lösung Aussicht bot, zu einem erfolgreichen Ziele zu gelangen. Bei den Vorversuchen gingen wir von reinem Chlorsilber bzw. Bromsilber aus, welches in Cyankalium gelöst, der Reihe nach der Elektrolyse unterworfen wurde. Wie die ersten Werte zeigen, Tabelle I, Nr. 1 und 2, Tabelle II, Nr. 1 und 2, fielen die gefundenen Silberwerte zu niedrig aus. Die Gründe hiefür sind in der unrichtigen Konzentration und der Schwierigkeit der Einhaltung der richtigen Badspannung zu suchen. Auch spielte dabei die Zeitdauer der Elektrolyse noch eine große Rolle. Die richtige Konzentration wurde bald erkannt und arbeiteten wir mit einer 3 bis 4%igen KCN-Lösung, welche zur Elektrolyse auf das dreifache Volumen verdünnt werden mußte. Dabei konnte noch die Tatsache festgestellt werden, daß die Elektrode durch KCN etwas angegriffen wird, was ein Gewichtsverlust derselben nach der Elektrolyse zeigte. So ist die Möglichkeit gegeben, daß Platin [17] in ganz geringer Menge (denn die Gewichtsabnahmen der Elektrode betrugen nach der Elektrolyse 0,003 bis 0,007 mg) gelöst wird. Durch Zusatz eines Tropfens Lauge kann dieser Fehler sehr eingeschränkt werden. Ein Umstand spielte bei der Anwendung einer anfangs zu konz. Zyankaliumlösung noch eine große Rolle, und zwar das Auswaschen der Elektrode nach beendigter Elektrolyse. Anfänglich wurde dies bei Stromunterbrechung durchgeführt und dabei machte sich einer der schädlichsten Einflüsse für die richtige Bestimmung bei derartig kleinen Mengen geltend. In dem Moment, wo die noch mit KCN-Lösung behaftete Kathode mit der Luft in Berührung kommt, wird sofort Silber gelöst, auch bei noch so raschem Eintauchen der Elektrode in destilliertes Wasser. Dies führte meist zu beträchtlichen Verlusten, die manchmal in den Hundertstel mg gelegen waren. Nach den Gleichungen

$$\text{I. } 2\,Ag + 2\,KCN + O + H_2O = 2\,AgCN + 2\,KOH$$

$$\text{II. } AgCN + KCN = KAg(CN)_2$$

entsteht bei Luftzutritt Silbercyanid, welches sich, da überschüssiges Zyankalium vorhanden ist, sofort zu löslichem Kaliumsilbercyanid

[17] Siehe Glaser: Zeitschr. Elektrochem., 9, 11 (1903); ferners Zeitschr. Elektrochem., 10, 5, 945 (1904).

umsetzt, und somit der Bestimmung verloren gehen. Diesem Umstand Rechnung tragend, wurde das Auswaschen ohne Stromunterbrechung vorgenommen durch Zuführen von destilliertem Wasser und gleichzeitiger Entfernung des Elektrolyts. Dies ergab natürlich sofort befriedigende Werte.

Die Elektrolyse wurde im Elektrolysengefäß von F. Pregl durchgeführt und das Auswaschen der Elektrode nach beendigter Elektrolyse geschah mittels eines Kapillarheberrohres durch Abheben des Elektrolyts bei gleichzeitigem Nachspülen von destill. Wasser. Dieses Verfahren erwies sich bei einiger Vorsicht als sehr gut und über die genaue Durchführung desselben sowie der Elektrolyse wird weiter unten berichtet. Um das Heberrohr zu umgehen, und ein schnelles Auswaschen der Elektrode zu ermöglichen, verwendeten wir für einige Versuche ein Elektrolysengefäß, welchem am unteren Ende ein Kapillarglasrohr mit Glashahn angeschmolzen war.

Der scheinbare Vorteil bestand darin, daß man nach erfolgter Elektrolyse den Elektrolyten in ein darunter gestelltes Schälchen ablassen konnte, während man gleichzeitig oben destilliertes Wasser in dem Maße zufließen ließ, als durch den Kapillaransatz unten abging. Der Strom wurde dabei nicht unterbrochen und die Elektrode kam erst nach völligem Auswaschen aus dem Gefäß. Alle Versuche, welche probeweise mit dieser Anordnung durchgeführt wurden, ergaben merkwürdigerweise viel zu niedrige Analysenzahlen. Anfänglich vermuteten wir, daß nicht alles Silber abgeschieden sein konnte und dehnten die Elektrolysendauer länger aus. Dies führte zu keinen besseren Werten, so daß nur die Vermutung berechtigt erschien, daß der tote Raum, welcher durch den Kapillaransatz gegeben ist und 0,1 bis 0,2 ccm Flüssigkeit faßte, diese Fehler bedingte. Etwas befremdend erscheint wohl dieser Umstand, wenn man die lebhafte Ionenbewegung durch den elektrischen Strom in Betracht zieht, aber eine andere Erklärung für die zu niedrigen Werte konnten wir nicht finden, denn bei Anwendung des einfachen Elektrolysengefäßes ohne Kapillaransatz konnten sofort wieder brauchbare Zahlen erzielt werden. Bei sorgfältiger Durchführung der Elektrolyse kann gesagt werden, daß die mikroanalytische Bestimmung von Chlor und Brom auf diese Weise sehr gut möglich ist. Sehr wichtig ist ein peinlich genaues Arbeiten, da die geringsten Arbeitsfehler, wie Wägefehler u. dgl., schon sehr große Differenzen in den Endresultaten herbeiführen, was bei der

Umrechnung von Silber auf Halogen mit so großen Faktoren erklärlich ist. Bei einiger Uebung gelingt es aber, bald die Fehlerquellen auf ein Minimum einzuschränken und man erhält befriedigende Werte, welche die Brauchbarkeit dieser Mikromethode beweisen.

Tabelle I.

Elektrolyse von AgCl in KCN-Lösung:

Nr.	Angewandte Menge AgCl in mg	Gefunden Ag in mg	Berechnet Ag in mg	Differenz in mg
1	2·514	1.811	1·892	d = — 0·081
2	4·123	3·052	3·103	d = — 0·051
3	5·125	3·839	3·857	d = — 0·018
4	5·621	4·240	4·231	d = + 0·009
5	4·322	3·261	3·253	d = + 0·008
6	6·104	4·598	4·589	d = + 0·009

Tabelle II.

Elektrolyse von Silberbromid aus zyankalischer Lösung:

Nr.	Angewandte Menge AgBr in mg	Gefunden Ag in mg	Berechnet Ag in mg	Differenz in mg
1	2·341	1·289	1·345	d = — 0·056
2	2·132	1·201	1·225	d = — 0·024
3	4·214	2·432	2·421	d = + 0·011
4	4·329	2·501	2·487	d = + 0·014
5	5·019	2·891	2·883	d = + 0·008

Ausführung der Methode:

Die Probelösung, welche das Salzgemisch enthält und 3 bis 5 ccm Flüssigkeitsvolumen nicht überschreiten soll, wird zwecks Fällung der Halogene in einem vorher gut mit Schwefelchromsäure gereinigten Fällungsröhrchen mit einer klaren Mischung von 1 ccm konzentrierter Salpetersäure und doppelt soviel 5%iger Silbernitratlösung versetzt; es entsteht sofort eine Trübung von ausgeschiedenem Halogensilber. Durch Erhitzen des bedeckten Proberöhrchens im siedenden Wasserbad während 10 bis 15 Minuten setzt sich der Niederschlag alsbald schön zusammengeballt ab, während die überstehende Flüssigkeit klar erscheint. Man kühlt nun die Fällungsröhre entweder durch Einstellen in kaltes Wasser oder direkt unter dem Wasserstrahl der Leitung bis zum völligen Erkalten des Reaktionsgemisches. Daran schließt sich unmittelbar die Filtration an. Zweckmäßig befeuchtet man die Asbestschichte im Filterröhrchen erst mit einem Tropfen reinen Wassers, um ein gleichmäßiges Durchfließen des Filtrats zu ermöglichen. Dadurch quillt der Asbest und es wird der Nieder-

schlag nur an der Oberfläche desselben abgelagert.) Das Waschen des Niederschlages geschieht abwechselnd mit konzentriertem Alkohol und salpetersäurehältigem Wasser, und so gelingt es bei einiger Uebung, die letzten Niederschlagsreste ins Röhrchen zu überführen. Das Heberrohr wird nun entfernt, nachdem man das in das Innere des Filterröhrchens hineinragende kurze Heberstück mit Alkohol abspült und füllt hierauf das Röhrchen bis zum Rande mit Alkohol. Ist dieser durchgesaugt, so wird das Trocknen des Niederschlages bei 125 bis 130° C während 10 Minuten unter gelindem Durchsaugen von Luft besorgt. Vorher hat man das Röhrchen aus der Saugvorrichtung entfernt und flüchtig abgewischt. Ist das Trocknen beendigt, so wird, wie üblich, gewogen. Auf diese Weise erhält man das Gewicht von AgCl + AgBr. Nun löst man den gewogenen Niederschlag in Zyankalium auf. Dies geschieht zwecks Abscheidung des Silbers wie folgt: Das gereinigte Elektrolysengefäß, in einem Stativ befestigt, trägt einen doppelt durchbohrten Kautschukpropfen. Durch die eine Bohrung führt ein kurzes Glasrohr, welches zur Aufnahme des den Halogensilberniederschlag enthaltenden Filterröhrchens dient (ähnlich wie bei der Absaugevorrichtung nach Pregl). In der zweiten Bohrung sitzt ein rechtwinkelig gebogenes Glasröhrchen, welches den Anschluß an die Saugpumpe herstellt. Man löst nun den Niederschlag durch Zufließenlassen einer warmen Zyankaliumlösung (am besten hat sich chemisch reine 3- bis 4%ige KCN-Lösung bewährt), bis das Filterröhrchen bis zum Rande gefüllt ist. Der Niederschlag geht ziemlich schnell in Lösung. Das erstemal läßt man die Flüssigkeit ohne Anwendung eines Vakuums durch die Filterschicht fließen. Nun füllt man noch ein- bis zweimal mit KCN-Löung auf und läßt unter Anwendung der Saugpumpe die Flüssigkeit durch das Filter gehen, so daß ungefähr 2 bis 3 Tropfen in 2 Sekunden erhalten werden. Ist der Niederschlag in Lösung gegangen, dazu sind ungefähr 3 bis 5 ccm der Zyankaliumlösung notwendig, so wäscht man zwei- bis dreimal mit destilliertem Wasser nach, wobei man das Röhrchen jedesmal bis zum Rande anfüllt. Man entfernt nun den Kautschukpropfen, spült alle Glasteile mit Wasser in das Elektrolysengefäß ab und kann dann nach Zusetzen von 1 bis 2 Tropfen Kalilauge (dies ist sehr wichtig, um gut anhaftende Beschläge zu erzielen) die Elektrolyse beginnen. Verwendet wurde der Elektrolysenapparat nach F. Pregl.[18]

Die Abscheidung des Silbers geschieht wie folgt:

Die Kathode wird zwecks Reinigung der Reihe nach in konzentrierte Salpetersäure, Wasser, Alkohol und schließlich in reinem Aether eingetaucht und hoch über der Flamme getrocknet. Das Anfassen der Elektrode darf nicht mit den Fingern geschehen, sondern mit einer Pinzette mit Platinspitzen. Man läßt dann 5 Minuten erkalten, bringt die Elektrode auf die linke Wagschale und ermittelt ihr Gewicht. Nun setzt man das Elektrolysengefäßchen mit der darin enthaltenen zyankalischen Silberlösung in den Elektrolysenhalter, senkt erst die gewogene Kathode, dann die Anode in die Flüssigkeit ein und schließt den Strom. Es beginnt sofort

[18] F. Pregl, loc. cit.

eine lebhafte Blasenentwicklung in der Flüssigkeit. Dadurch erscheint letztere trüb. An der langsam silberweiß werdenden Kathode kann man die Abscheidung von Silber beobachten. Elektrolysiert wurde bei 3,5 bis 4 Volt und 0,1 bis 0,2 Ampère. Nach 30 Minuten Stromdurchgang ist die Elektrolyse beendigt, was sich auch durch Gelblichwerden des Elektrolyten zu erkennen gibt.

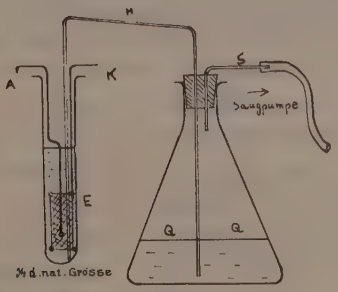


Fig. 1.

Das Auswaschen der Elektrode geschieht nun ohne Stromunterbrechung, bis der Stromdurchgang durch die Flüssigkeit auf ein Minimum herabgesunken ist. Dazu dient folgende Einrichtung (Fig. 1): Das Kölbchen Q trägt einen Kautschukpfropfen, in dessen einer Bohrung das Kapillarheberrohr H sitzt; letzteres ist einmal schief nach aufwärts und dann senkrecht nach abwärts gebogen. Die Größendimension ist so gewählt, daß ein leichtes Handhaben der Apparatur möglich ist. Die zweite Bohrung trägt ein rechtwinklig gebogenes Röhrchen, an dem ein längerer, leicht beweglicher Schlauch die Verbindung mit der Saugpumpe herstellt. An deren Stelle kann auch hier eine Mariottesche Flasche verwendet werden. Man hält nun das Kölbchen Q in der rechten Hand, führt den langen nach abwärts gebogenen Schenkel des Heberrohres sehr vorsichtig, ohne die Elektroden A und K zu berühren, bis auf den Boden des Gefäßchens E ein. Gleichzeitig hält man mit der linken Hand eine Spritzflasche mit destilliertem Wasser. Man saugt nun unter geringem Druck die Flüssigkeit vom Boden des Elektrolysengefäßes ab, während man oben gleichzeitig destilliertes Wasser zufließen läßt, so daß das Niveau auf gleicher Höhe erhalten wird. Nach Anwendung von 120 bis 150 ccm Waschwasser stellt man das Auswaschen ein Das Heberrohr wird vorsichtig entfernt, dann beide Elektroden gleichzeitig aus dem Elektrolysengefäß herausgehoben. Die Kathode, mit einer Pinzette gehalten, taucht man nun zwecks Nachwaschens in destilliertes Wasser, dann in Alkohol und schließlich einigemal in Aether ein und trocknet sie kurz im Trockenschrank bei 110° C. Nach 5 Minuten Auskühlenlassens ermittelt man durch Wägen die Gewichtszunahme der Kathode und findet so den Gehalt an ausgeschiedenem Silber.

Aus dem Gewichte von AgCl + AgBr und dem Gewichte des darin enthaltenen Silbers kann der Gehalt von Chlor bzw. Brom in bekannter Weise errechnet werden.[19]

Im folgenden seien einige Analysenbeispiele angeführt, die bei der Trennung des Chlors vom Brom mit dieser Methode erhalten wurden.

Für die Versuche verwendeten wir eine chemisch reine Kaliumbromidlösung, welche in ccm 3.805 mg K Br, entsprechend 2.555 mg Br, und eine ebensolche Kaliumchloridlösung, die in ccm 2.683 mg K Cl, entsprechend 1.276 mg Cl, enthielt. Wir gingen von 2 ccm beider Lösungen aus und erhielten, wie dies in der Tabelle ersichtlich, bei Anwendung von 0,5 ccm von jeder Lösung noch befriedigende Analysenergebnisse.

Beleganalysen:

1 ccm K Br Lösung = 2·555 mg Br
1 „ K Cl „ = 1·276 „ Cl

A	B	C	D	E	F	G	H
2	2	22·412	14·710	5·154	2·547	+ 0·039	— 0·005
2	2	22·535	14·672	5·454	2·406	+ 0·339	— 0·146
2	2	22·491	14·684	5·115	2·590	+ 0·005	+ 0·039
1	1	11·204	7·355	2·572	1·277	+ 0·017	+ 0·001
1	1	11·201	7·350	2·576	1·273	+ 0·025	— 0·003
1	1	11·191	7·331	2·604	1·227	+ 0·049	— 0·049
1	1	11·169	7·347	2·527	1·294	— 0·028	+ 0·018
1	1	11·189	7·349	2·557	1·282	+ 0·002	+ 0·006
1	1	11·196	7·352	2·564	1·280	+ 0·009	+ 0·004
0·5	0·5	5·598	3·693	1·241	0·663	+ 0·036	+ 0·025
0·5	0·5	5·601	3·674	1·292	0·6343	— 0·014	— 0·003
0·5	0·5	5·596	3·680	1·270	0·6597	+ 0·007	+ 0·021

Die über der Tabelle angegebenen Buchstaben bedeuten:

A = angewandte ccm K Br
B = „ „ K Cl
C = Auswage (Ag Br + Ag Cl) in mg
D = „ Ag in mg
E = Gehalt Br in mg
F = „ Cl „ „
G = Differenz in mg Brom
H = „ „ „ Chlor

Wie die Zahlen aus der Tabelle zeigen, stellen die Analysenwerte gut brauchbare Resultate dar.

Zusammenfassung.

1. Die Trennung des Jods vom Brom und Chlor durch Fällung als Thallojodid, sowohl in alkohol- als auch in acetonhältiger Lösung, ist nur für Mengen über 20 mg durchführbar, da das Thallojodid im Wasser bei Anwesenheit von Alkohol, Aceton, Essigsäure

[19] Siehe De Koninck und Meineke, I., S. 262.

und Pyridin beträchtlich löslich ist; ein Umstand, der bei kleineren Mengen sich empfindlich bemerkbar macht.

2. Die Versuche, die Halogene aus der Lösung ihrer Alkalisalze elektrolytisch auf einer Silberanode als Halogensilber abzuscheiden, ergaben keine günstigen Resultate.

3. Die Trennung des Jods vom Chlor und Brom durch Fällung des ersteren als Palladojodid in salzsäurehältigem Wasser gelingt bei allen Konzentrationen bis zu einer unteren Grenze von 0,3 mg an fällbarem Jod.

4. Die direkte Trennung des Broms vom Chlor durch Destillation bei Gegenwart von Kaliumpermanganat und Essigsäure scheitert an der Apparatur.

5. Besonders günstig ist die indirekte Bestimmung von Brom und Chlor durch Wägung der Summe der Silberhalogenide und der darauffolgenden Elektrolyse des in Zyankalium gelösten Halogensilberniederschlages.

Dem Vorstand des Institutes, Herrn Dekan Prof. L. Moser, sprechen wir auch an dieser Stelle für sein Interese an dieser Arbeit und deren Förderung unseren Dank aus.

Ueber die Fortschritte der Mikrochemie.

II. Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1911 und 1912.

Von F. Emich.

(Fortsetzung.)

Ein analytisches Novum sind wohl auch die empfindlichen „Glühreaktiohnen" von J. Curtmann und P. Rotberg[89] zum Nachweis von Platinmetallen: Man saugt die Lösung der Substanz in einer Menge von etwa 0,2 ccm mittels Asbestpapier auf, indem man dieses abwechselnd eintaucht und trocknet; hierauf wird es bis zur Rotglut erhitzt und danach in den Gasstrom des ausgelöschten Bunsenbrenners gehalten. Ist ein Platinmetall vorhanden, so beginnt die Asche zu glühen. Die Dimensionen des Papiers sind passend $5 \times 30 \times 0{,}3$ mm. Von Platin lassen sich 0,002 mg, von Palladium 0,0005 mg nachweisen. Andere Metalle hindern die Reaktion auch in 1000- bis 10 000facher Menge häufig nicht, doch ist dies zum Beispiel der Fall, wenn Alkalien oder Gold in 800-, bezw. 500facher Menge zugegen sind. — E. Hatschek[90] beschreibt hübsche Kristallfällungen, welche beim Diffundieren einer wässerigen Reagenslösung gegen eine mit Gelatine oder Agar versetzte zweite Lösung entstehen. Abbildungen im Original. Bei dieser Gelegenheit darf das Werkchen „Das Leben in seinem physikalisch-chemischen Zusammenhang" von St. Leduc[91] erwähnt werden, in dem Diffusions- und Fällungsphänomene gleichfalls in großer Zahl beschrieben werden. — Ueber die Anwendung von Radiumstrahlen zum Nachweis von Willemit vergleiche später.

II. Spezielle Mikrochemie und mikrochemische Analyse.

A. Qualitativer Teil. Reagenzien und Operationen. Ueber die Darstellung und Aufbewahrung der mikrochemischen Reagenzien teilte W. Lenz beachtenswerte Ratschläge

[89] Chem.-Ztg. 1911, S. 464; Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 377.

[90] Ztschr. Chem. Ind. Koll. 1911, Bd. 8, S. 193; Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 345; die Fortsetzungen dieser Arbeit (Ztschr. Chem. Ind. Koll., Bd. 10, S. 77, und Bd. 10, S. 265) sind gleichfalls interessant, liegen unserem Gebiete aber ferner.

[91] Deutsch von Gradenwitz, Halle 1912; vergl. Naturw. Umschau 1912, S. 33.

mit,[92] welchen wir folgendes entnehmen. Von den in größeren Mengen gebrauchten Reagenzien kann man nur Alkohol in gewöhnlichen Standflaschen aufbewahren, für die übrigen empfehlen sich Gefäße aus (halbdurchsichtigem) Quarzglas, die man durch ein übergestülptes Becherglas vor Staub schützt. Lenz benutzt Kölbchen von Erlenmeyerform, welche 50 ccm fassen und mit dem gut aufgeschliffenen Deckelstöpsel etwa 9½ cm hoch sind. Sie müssen durch wochenlange wiederholte Behandlung mit rauchender Salzsäure gereinigt werden, da sich Spuren des Schleifmaterials (eisenhaltiger Korund) in die feinen Risse und Höhlungen der Schliffflächen hineinziehen (vergl. unten die Arbeit Tafners). Schließlich werden sie mit reinstem Wasser (s. unten) gewaschen und bei 300 bis 400° C unter Durchleiten von Luft getrocknet. Die Gefäße dienen für Wasser, Ammoniak, Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure; für Wasser empfiehlt sich außerdem eine Vorratsflasche aus chemisch reinem Silber, die man außen vergolden lassen kann. Ich ziehe Gefäße aus durchsichtigem Quarzglas vor. Zur Darstellung von rückstandfreiem Wasser destilliert man 1 l destilliertes Wasser in einem Kolben von 1½ l aus Jenaer Glas, nachdem man 10 g Kaliumbisulfat und 1 g Permanganat zugesetzt hat. Als Kühler dient ein Rohr aus durchsichtigem Quarzglas von 0,7 mm Wandstärke, 6 mm (Minimal-) Lumen und 50 cm Länge, welches im ersten Fünftel passend gebogen ist. Der kürzere Schenkel ist schräg abgeschliffen. Aehnlich verfährt man bei der Destillation der Reagenzien; hierbei leitet man die betreffenden Gase oder Kondensate unmittelbar in die Aufbewahrungsgefäße, die vorher austariert und unter Umständen mit Wasser beschickt werden, damit man die Lösungen bequem auf den gewünschten Gehalt bringen kann, der bei Ammoniak 10%, bei Essigsäure 90%, bei Salpetersäure 30%, bei Salzsäure 25%, bei Schwefelsäure 65% beträgt. Weingeist wird durch Stehenlassen mit Silbernitrat und Lauge und nachherige Destillation aldehydfrei gemacht, Platinchlorid durch Auflösen in Alkohol, Filtrieren und Eindunsten in einer Platinschale im Dunkeln gereinigt; zur Aufbewahrung der 10%igen Lösung dient ein Quarzgläschen, das man natürlich sorgfältig vor dem Zutritt von Ammoniak (Laboratoriumsluft) zu schützen hat. Bezüglich weiterer Vorschriften zur Dar-

[92] Ztschr. anal. Chem. 1913, Bd. 52, S. 90; Chem.-Ztg. Repert. 1913, Seite 89.

stellung von Ammoniumuranylacetat, Ammoniumkobaltrhodanat und einiger Bemerkungen über reine Metalle sei auf das Original verwiesen. Es darf hier daran erinnert werden, daß man es bei sehr sorgfältigem Arbeiten bisher nach H. Behrens[93] vorgezogen hat, die Reagenzien von Fall zu Fall frisch zu destillieren, was bei dem minimalen Bedarf von einigen Tröpfchen im allgemeinen weder zeitraubend noch mühsam ist. Ich verfahre neuestens so, daß ich ein Proberöhrchen aus durchsichtigem Quarzglas von etwa 5 mm Lumen und 12 cm Länge mittels hindurchfließenden Wassers kühle und in die Dämpfe des Reagenses bringe (vielleicht zum Beispiel zuerst in Wasserdampf, dann in Ammoniak usw.) Dabei schlagen sich die für einen Versuch notwendigen Mengen in wenigen Augenblicken nieder. Näheres an anderer Stelle. Ueber eine mögliche Verunreinigung der Reagenzien durch die Gefäße berichtet Tafner.[94] Porzellan (Berliner und Meißener Ware) enthält in der Glasur stets Luftbläschen, welche im Mittel 50 bis 70 μ Durchmesser aufweisen, und welche gegen die Oberfläche hin oft sehr dünnwandig sind. Bricht die Wand ein, so entsteht ein Hohlraum, der im allgemeinen ein vollkommenes Reinigen des Gefäßes ausschließt. — Ueber analytische Operationen ist im qualitativen Teil sonst wenig Neues zu sagen. Zum Zentrifugieren kleiner Flüssigkeitsmengen benutzt E. Schwabe[95] Kapillarröhrchen, in deren Spitze sich der Niederschlag sammelt; man bricht jene ab und überträgt diesen auf den Objektträger. Ein Verfahren, bei dem dieses Abbrechen der Spitze vermieden wird, das leicht zu einer Verunreinigung des Präparates durch Glassplitter führt, habe ich empfohlen.[96] Zu Schätzungen der Niederschlagsmengen dient der Zentrifugier-Sediment-Präzisionsmesser von C. Strzyzowski.[97] Stoltzenberg[98] benutzt zum Filtrieren kleiner Flüssigkeitsmengen Filzhütchen, über die ich noch keine Erfahrungen habe; auf die Ultrafiltration kommen wir im quantitativen Teil kurz zurück.

Anorganische Stoffe. Die H. Behrenssche Richtung hat nur wenig Ausbau erfahren. N. Schoorl[99] weist auf die

[93] Lehrbuch, S. 60, 61.
[94] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. Bd. 28, S. 286.
[95] Chem.-Ztg. 1911, S. 577.
[96] Lehrbuch, S. 51.
[97] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 2, S. 1249.
[98] Chem.-Ztg. 1912, S. 378.
[99] Ztschr. anal. Chem. Bd. 50, S. 266; Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 185.

Launenhaftigkeit der Cäsiumalaunreaktion beim Nachweis des Aluminiums hin und empfiehlt, dem Reagens (CsCl) $^1/_{1,000,000}$ Cäsiumalaun als „Impfstoff" zuzusetzen. Man verdünnt (wie bei homöopathischen Verreibungen) zuerst im Verhältnis von 1 : 10, dann auf 1 : 100 usw. Das Reagenz löst sich unter dem Mikroskop völlig klar in verdünnter Schwefelsäure und enthält bei Anwendung der üblichen Dosis von 10 bis 50μg eine Aluminiummenge, welche weit unter der Grenze der Nachweisbarkeit liegt. Ich teile deshalb die Befürchtung E. Ebl e r s[100] nicht, daß bei dieser Methode[101] Aluminium vorgetäuscht werden könnte; im übrigen ist das von letzterem Forscher empfohlene Verfahren: Zusatz von Cäsiumsulfat zu der in n/2-Schwefelsäure gelösten Substanz, Eindampfen eines kleinen Teiles zur Trockene und Impfen des Haupttropfens mit dieser Substanz, zweifellos auch zu empfehlen. Gewisse unlösliche „Rückstände" schmilzt E. Ebl e r[102] direkt mit saurem Cäsiumsulfat im Platinöhr zusammen und kristallisiert dann aus einem Tropfen heißen Wassers um — eine anscheinend ebenso zuverlässige wie elegante Methode. R. Can a v a l[103] benutzt beim Aufschließen der Silicate mit Bleioxyd (vergl. vorigen Bericht) folgendes Verfahren zum Aluminiumnachweis: Man zieht den durch Einwirkung von Schwefelammoniumdampf erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure aus, setzt am Objektträger Ammoniak und 1 bis 2 Minuten später etwas alkoholischen Pernambukholzauszug zu. Die dünnen Häutchen des Aluminiumhydroxyds färben sich dann durch Adsorption schön rot und sind, namentlich solange die Wirbelbewegungen dauern, gut zu erkennen. Da bei diesem Verfahren immer etwas Blei gelöst wird, versagen andere Methoden oft ganz.

(Fortsetzung folgt.)

---

[100] Ztschr. anal. Chem. Bd. 50, S. 612; Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 457.

[101] Vergl. Lehrbuch S. 98.

[102] a. a. O.

[103] Privatmitteilung, für die ich Herrn Hofr. Dr. R. Can a v a l, Klagenfurt, auch an dieser Stelle freundlichst danke.

Hygiene-Ausstellung.

Wien, Mai—Juni 1925.

Die Hygiene-Ausstellung soll in erster Linie dem großen Publikum, also vorwiegend einem Laienkreise, versinnbildlichen, welch ungeheure Arbeit die Wissenschaft auf den verschiedenen Gebieten geleistet hat, um für die Gesundung und Ertüchtigung des menschlichen Organismus notwendige Maßnahmen zu treffen, und in zweiter Linie durch die Fülle der zur Schau gebrachten Objekte erzieherisch auf die Allgemeinheit wirken Hauptsächlich handelt es sich um Erkennen, bzw. um Heilung von Krankheiten, die teils durch unhygienisches Leben, teils durch die schädlichen Einflüsse der Berufstätigkeit auftreten. Zu den verschiedenen Behelfen der modernen Medizin zählen, wie ein Blick in die Ausstellung zeigt, nun auch die schon heute fast unentbehrlich gewordenen Mikromethoden, ein neuer Beweis für die Brauchbarkeit der angewandten Mikrochemie. Insbesondere die Oesterreichischen Bundesbahnen zeigen in der Abteilung des medizinisch-chemisch-serologischen Laboratoriums (Dr. E. Epstein—Dr. Lorenz) eine Reihe von Mikroapparaturen, wie automatische Mikrobüretten, Mikro-Kjeldahl nach F. Pregl samt dazugehöriger Aufschlußgarnitur für Serienananlysen, Mikropipetten zu Blutzuckerbestimmungen nach J. Bang, bei welchen Blutmengen von 0,1 ccm = 2 Tropfen zur Untersuchung gelangen, weiters sind erwähnenswert ein Mikro-Van-Slyke-Apparat zur Bestimmung des Stickstoffes der Aminosäuren in geringsten Flüssigkeitsmengen, und ein Mikroapparat zur Bestimmung des Acetons — Oxybuttersäure bei Diabetes mellitus. Außerdem eine Mikrowage, System Jos. Nemetz, und eine mikrohydrostatische derselben Firma. Das pharmakognostische Institut der Universität Wien (Vorstand Prof. Dr. Rr. Wasicky) zeigt sehr hübsche Mikro-Kristallbilder unter dem Mikroskop (Opt. Institut C. Reichert, Wien) neben verschiedenen, zum Teil schon oben erwähnten Apparaten, sowie einen Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes und der Ermittlung der Sublimationstemperatur, und eine Mikrowage, System Welhartícky. Die Firma Lenoir & Forster bringt neben der schon eingangs erwähnten Mikrowage der Firma Jos. Nemetz diverse Mikroglasapparate der Firma P. Haak zur Ausstellung. — Die Mikromethoden zählen eben heute schon zum unbedingt notwendigen Rüstzeug des modern analytisch arbeitenden Chemikers und Arztes. S.

Eigentümer, Herausgeber und verantw. Redakteur: Ing. J. HELLMANN, Wien, XIX. Eroicagasse 19. — Buchdruckerei und Zeitungsverlag G. Davis & Co., Wien, IX. Pramergasse 28. — Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21